

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-258947

(43)Date of publication of application : 22.09.2000

(51)Int.Cl.

G03G 9/08
// C01B 33/18

(21)Application number : 11-058285

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 05.03.1999

(72)Inventor : IGUCHI YOSHINORI
SHIMIZU TAKAAKI
TANAKA MASAKI

(54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING AGENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an electrostatic developing agent which has an excellent flow property, caking resistance and cleanability and is stable and uniform in electrostatic chargeability by incorporating non-crystalline spherical silica particulates having a specified specific surface area and a specific grain size distribution.

SOLUTION: The electrostatic developing agent is obtained by adding the non-crystalline spherical silica particulates to toner particles. The specific surface area of the spherical silica particulates is 5 to 50 m²/g, more preferably 10 to 30 m²/g. The grain size distribution thereof is 5 to 1000 nm, more preferably 20 to 300 nm. The spherical silica particulates are prepared by subjecting alkoxysilane and/or its partial hydrolysis condensate to combustion decomposition in a flame. This alkoxysilane is preferably tetramethoxysilane or methyl trimethoxysilane. The spherical silica particulates do not substantially contain chlorine and the content of metal impurities exclusive of silicon is preferably ≤5 ppm.

【物件名】

刊行物 1

刊行物 1

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-258947

(P2000-258947A)

(43) 公開日 平成12年9月22日 (2000.9.22)

(51) Int.Cl.

識別記号

FI

テマート(参考)

G03G 9/08

G03G 9/08

375

2H005

C01B 33/18

C01B 33/18

C 4G072

審査請求 未請求 請求項の数 4 OL (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平11-58285

(22) 出願日

平成11年3月5日 (1999.3.5)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 井口 良輔

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72) 発明者 清水 孝明

東京都千代田区大手町二丁目6番1号 信
越化学工業株式会社内

(74) 代理人 100079304

弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像剤

(57) 【要約】

【解決手段】 比表面積が $5 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ で粒径分布が $5 \sim 1000 \text{ nm}$ である非結晶球状シリカ微粒子を含有することを特徴とする静電荷像現像剤。

【効果】 本発明の静電荷像現像剤は、流動性、クリーニング性に優れ、また、配合されている球状シリカ微粒子は帯電性に影響を与えうる不純物が少ないものであり、高画質複写用、また高速複写用として有用である。

【添付書類】

6



(2)

特開 2000-258947

【特許請求の範囲】

【請求項1】 比表面積が $5 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ で粒径分布が $5 \sim 1000 \text{ nm}$ である非結晶球状シリカ微粒子を含有することを特徴とする静電荷像現像剤。

【請求項2】 球状シリカ微粒子が実質的に塩素を含まず、ケイ素以外の金属不純物量が 5 ppm 以下であることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像剤。

【請求項3】 球状シリカ微粒子がアルコキシシラン及び/又はその部分加水分解縮合物を火炎中で燃焼分解して製造したものであり、その際、全発熱量から計算されるシリカの単位粒子あたりの需要熱量を $1.1 \sim 1.7 \text{ kcal/g}$ とすることを特徴とする請求項1又は2に記載の静電荷像現像剤。

【請求項4】 球状シリカ微粒子が表面に $\text{R}^1_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位（但し、 R^1 は同一又は異種の炭素数 $1 \sim 6$ の1価炭化水素基）を導入した疎水化球状シリカ微粒子であることを特徴とする請求項1、2又は3に記載の静電荷像現像剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電記録法等における静電荷像を現像するために使用する静電荷像現像剤に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】電子写真法等で使用する乾式現像剤は、結着樹脂中に着色剤を分散したトナーそのものを用いる一成分現像剤と、そのトナーにキャリアを混合した二成分現像剤とに大別でき、そしてこれらの現像剤を用いてコピー操作を行う場合、プロセス適合性を有するためには、現像剤が流動性、耐ケーキング性、定着性、帯電性、クリーニング性等に優れていることが必要である。これら流動性、耐ケーキング性、定着性、帯電性、クリーニング性を高めるために、トナー粒子より粒径の小さい無機微粒子、例えば、シリカ微粒子や酸化チタン微粒子等をトナーに添加することが行われている。

【0003】近年、コピースピードは高速化され、流動性、帯電性の安定化及び均一化、クリーニング性がより一層要求されている。また、より高画質化のために小粒径トナーが使用されてきているが、小粒径トナーは、通常使用されている粒径のトナーと比較して粉体流動性が悪く、帯電性が外添剤等の添加物による影響を受けやすい。このため、トナーに添加されるシリカ微粒子等の無機微粒子の選定が重要になる。

【0004】通常使用されているシリカ微粒子は、一次粒子平均粒径が $10 \sim 20 \text{ nm}$ と小さいため粒子同士の凝集性が強く、シリカ微粒子の分散性が悪くなり、流動性、耐ケーキング性、クリーニング性を十分に発揮できないという問題がある。また、シリカ微粒子中の不純物がトナーの帯電性に影響を与えるが、無機微粒子の製造

バッチにより不純物量に変化した場合、トナー帯電量が変化し、現像された画像濃度が大きく変動する問題があった。

【0005】従って、本発明の目的は、前記問題点を踏まえ、流動性、耐ケーキング性、クリーニング性に優れ、帯電性が安定で均一な静電荷像現像剤を提供しようとするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、トナー粒子に添加する無機微粒子として、比表面積が $5 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ で粒径分布が $5 \sim 1000 \text{ nm}$ である非結晶球状シリカ微粒子を添加することにより、流動性、耐ケーキング性、クリーニング性に優れ、帯電性が安定で均一な静電荷像現像剤が得られることを知見し、本発明をなすに至った。

【0007】即ち、本発明は、比表面積が $5 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ で粒径分布が $5 \sim 1000 \text{ nm}$ である非結晶球状シリカ微粒子を含有することを特徴とする静電荷像現像剤を提供する。

【0008】以下に本発明について詳しく説明する。本発明の静電荷像現像剤は、トナー粒子に球状シリカ微粒子を添加することによって得られる。トナー粒子としては、結着樹脂と着色剤を主成分として構成される公知のものが使用でき、必要に応じて帯電制御剤が添加されていてもよい。このトナーに用いられる結着樹脂は特に限定されるものではなく、これにはスチレン、クロルスチレン、ビニルスチレンなどのスチレン類、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンなどのモノオレフィン類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニルなどのビニルエステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ドデシルなどのアクリル酸（メタクリル酸）のエステル、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテルなどのビニルエーテル、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロピルケトンなどの単独重合体又は共重合体を例示することができるが、特に代表的な結着樹脂としてはポリスチレン、スチレン-アクリル酸アルキル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレンを挙げることができる。また、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリアミド、変性ロジン、パラフィン、ワックスなども使用することができる。

【0009】また、トナーに用いられる着色剤も特に限定されるものではないが、これにはカーボンブラック、

(3)

特開2000-258947

ニグロシン染料、アニリンブルー、カルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュボンオイルレッド、キノリニエロー、メチレンブルークロリド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオキサレート、ランプブラック、ローズベンガルなどが代表的なものとして例示される。また、このトナー粉末は磁性材料を内包した磁性トナー粉末を用いることもできる。

【0010】本発明で使用される球状シリカ微粒子としては、特開平2-188421号公報に提案されているシリカ球状微粒子が好適に用いられる。これはアルコキシシラン及び/又はその部分加水分解縮合物を火炎中で燃焼分解してなるものである。このアルコキシシランは一般式 $R^2_aSi(OR^3)_{4-a}$ で示され（ここで、 R^2 、 R^3 は炭素数1~4の1価炭化水素基、 a は0~4の整数）、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジメチルジブトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、ジエチルジブトキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン、ジプロピルジエトキシシラン、ジブチルジメトキシシラン、ジブチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチルプロポキシシラン、トリメチルブトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、トリエチルプロポキシシラン、トリエチルブトキシシラン、トリプロピルメトキシシラン、トリプロピルエトキシシラン、トリブチルメトキシシラン、トリブチルエトキシシラン等が挙げられ、特にテトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシランが好ましい。

【0011】本発明で使用される球状シリカ微粒子は、塩素を含有していたり、ケイ素以外の金属不純物量が5ppmより多いとトナーの帯電性の安定化及び均一化が不十分となるため、実質的に塩素を含まず、ケイ素以外の金属不純物量が5ppm以下であることが好ましく、ケイ素以外の金属不純物量はより好ましくは1ppm以下である。このような高純度の球状シリカ微粒子は、蒸留などの操作により精製したアルコキシシランを使用することにより得ることができる。

【0012】本発明で使用される球状シリカ微粒子は、その比表面積が $50\text{m}^2/\text{g}$ より大きいと、また粒径が5nmより小さいと、凝集が生じやすくなり、現像剤の流動性、耐ケーキング性、定着性が得られず、比表面積

が $5\text{m}^2/\text{g}$ より小さいと、また粒径が1000nmより大きいと、感光体の変性、割れ、トナーへの付着性の低下の問題が起こるため、比表面積は $5\sim 50\text{m}^2/\text{g}$ であることが必要とされ、より好ましくは $10\sim 30\text{m}^2/\text{g}$ である。また、粒径分布は $5\sim 1000\text{nm}$ であり、より好ましくは $20\sim 300\text{nm}$ である。

【0013】この球状シリカ微粒子の製法は、前述のように特開平2-188421号公報記載の方法に従って行えばよい。即ち、アルコキシシラン及び/又はその部分加水分解縮合物を加熱蒸発させて窒素ガスなどの不活性ガスに併流させるか、又は噴霧させて酸水素火炎などの火炎中に導入し、この火炎中で燃焼分解させればよいが、この際、全発熱量から計算されるシリカの単位粒子あたりの必要熱量を $1.1\sim 1.7\text{kcal/g}$ の範囲内となるようにすれば、比表面積が $5\sim 50\text{m}^2/\text{g}$ で粒径分布が $5\sim 1000\text{nm}$ である球状シリカ微粒子を製造することができる。

【0014】本発明で使用される球状シリカ微粒子は、温度及び湿度による帯電量の変化をなくするため、その表面に $R^1_3SiO_{1/2}$ 単位を導入した疎水化球状シリカ微粒子であることが好ましい。ここで、 R^1 は同一又は異なる炭素数1~6の1価炭化水素基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ビニル基、アリル基等が挙げられ、特にメチル基が好ましい。

【0015】この $R^1_3SiO_{1/2}$ 単位の導入は、公知のシリカ微粉末の表面改質方法に従って行えばよい。即ち、一般式 $R^1_3SiNHSiR^1_3$ で示されるシラザン化合物を水の存在下において、気相、液相或いは固相で $0\sim 400^\circ\text{C}$ で接触させた後、 $50\sim 400^\circ\text{C}$ で加熱し、過剰のシラザン化合物を除去することにより行うことができる。

【0016】一般式 $R^1_3SiNHSiR^1_3$ で示されるシラザン化合物としては、例えば、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサエチルジシラザン、ヘキサプロピルジシラザン、ヘキサブチルジシラザン、ヘキサペンチルジシラザン、ヘキサヘキシルジシラザン、ヘキサシクロヘキシルジシラザン、ヘキサフェニルジシラザン、ジビニルテトラメチルジシラザン等が挙げられ、特に改質後の疎水性とその除去の容易さからヘキサメチルジシラザンが好ましい。

【0017】本発明の静電荷像現像剤は、トナー粒子に上記球状シリカ微粒子を添加することによって得られるが、この球状シリカ微粒子の配合量はトナー100重量部に対して0.01重量部より少ないとトナーの流動性が不十分となるし、20重量部より多いとトナーの帯電性に悪影響を及ぼすため、球状シリカ微粒子の配合量はトナー100重量部に対し0.01~20重量部の範囲が好ましく、より好ましくは0.1~5重量部である。

(4)

特開2000-258947

また必要に応じ、帯電制御剤、離型剤、ワックス等の添加剤も配合することができる。

【0018】この混合方法は任意の方法で行えばよく、例えばVブレンダー、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、ライカイ機などによって行うことができるが、この球状シリカ微粒子はトナー粒子表面に付着していても、融着されていてもよい。

【0019】本発明の球状シリカ微粒子を添加した静電荷現像剤は、一成分現像剤として使用できるが、それをキャリアと混合して二成分現像剤としても使用できる。二成分現像剤として使用する場合には、球状シリカ微粒子は予めトナーに添加せず、トナーとキャリアの混合時に添加してトナーの表面被覆を行ってもよい。キャリアは、平均粒径がトナーの粒径とほぼ同じか、又は500 μ mまでの粒子であり、これには鉄、ニッケル、コバルト、酸化鉄、フェライト、ガラスビーズ、粒状シリコンなどの公知のものが例示されるが、これらはその表面をフッ素樹脂、アクリル樹脂、シリコン樹脂などでコーティングされたものであってもよい。

【0020】本発明の静電荷現像剤は感光体或いは静電記録体に形成された静電潜像の現像に用いることができる。即ち、セレン、酸化亜鉛、硫化カドミウム、無定型シリコンなどの無機光導電材料、フタロシアニン顔料、ビスアゾ顔料などの有機光導電材料からなる感光体に、電子写真的に静電潜像を形成するか、或いはポリエチレンテレフタレートのような誘導体を有する静電記録体に針状電極などで静電潜像を形成し、磁気ブラシ法、カスケード法、タッチダウン法などの現像方法によって静電潜像に本発明の静電荷現像剤を付着させてトナーを付着させる。

【0021】このトナー像は紙などの転写材に転写後、定着して複写物とされるが、感光体などの表面に残留するトナーはブレード法、ブラシ法、ウェブ法、ロール法などの方法でクリーニングすることができる。

実施例 No.	疎水化球状シリカ不純物量(ppb)											
1	Cl	Na	Mg	Ca	Al	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Ti	U
	100>	70	50	100	50	20>	20>	170	10>	300>	40>	0.1>

【0026】次に、Tg60℃、軟化点110℃のポリエステル樹脂96重量部と色剤としてカーミン6BCを4重量部添加し、溶融混練り、粉碎、分級後、平均粒径7 μ mのトナーを得た。このトナー40gに上記疎水化球状シリカ微粉末1gをサンプルミルにて混合し、現像剤とした。得られた現像剤の流動性及びクリーニング性の評価結果を表2に示す。

【0027】【実施例2, 3】メチルトリメトキシシラン添加量、酸素ガス添加量、水素ガス添加量、窒素ガス添加量及び球状シリカ微粉末の粒子受容熱量を表2に示す量とした他は、実施例1と同様にして、疎水化球状シ

【0022】

【実施例】次に実施例、比較例を示して、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

【0023】【実施例1】蒸留精製したメチルトリメトキシシランを加熱し、ここに酸素ガスをバブリングし、メチルトリメトキシシランを酸素ガスで気流伴流して酸水素火炎バーナーに導入し、この酸水素火炎中で燃焼分解させた。このときのメチルトリメトキシシラン添加量は1268g/hr、酸素ガス添加量は2.8Nm³/hr、水素ガス添加量は2.0Nm³/hr、窒素ガス添加量は0.59Nm³/hrであり、球状シリカ微粉末の粒子受容熱量は1.28kcal/gであった。生成した球状シリカ微粉末はバグフィルターで捕集した。この球状シリカ微粉末1kgを5リットルのプラネタリミキサーに仕込み、純水10gを攪拌下添加し、密閉後更に60℃で10時間攪拌した。次いで、室温まで冷却した後、ヘキサメチルジシラザン20gを攪拌下添加し、密閉後更に24時間攪拌した。120℃に昇温し、窒素ガスを通気しながら残存原料及び生成したアンモニアを除去し、疎水化球状シリカ微粉末を得た。

【0024】得られた疎水化球状シリカ微粉末のBET比表面積をマイクロメリックス2200（島津製作所製）で測定、また粒径分布を透過型電子顕微鏡で測定した。結果を表2に示す。また、疎水化球状シリカ微粉末中の塩素量をイオンクロマトグラフィーにより、ナトリウム、マグネシウム、カリウム、アルミニウム、クロム、銅、鉄、マンガン及びニッケルの量を偏光ゼーマンフレイムレス原子吸光により、チタンをICP発光分光光度計により、ウランを蛍光分光光度計により測定した。結果を表1に示す。

【0025】

【表1】

リカ微粉末を得た。疎水化球状シリカ微粉末のBET比表面積、粒径分布を測定した結果を表2に示す。更に実施例1と同様にして現像剤を作成した。現像剤の流動性及びクリーニング性を評価した結果を表2に示す。

【0028】【実施例4】メチルトリメトキシシランをテトラメトキシシランとし、その添加量、酸素ガス添加量、水素ガス添加量、窒素ガス添加量及び球状シリカ微粉末の粒子受容熱量を表2に示す量とした他は、実施例1と同様にして、疎水化球状シリカ微粉末を得た。疎水化球状シリカ微粉末のBET比表面積、粒径分布を測定した結果を表2に示す。更に実施例1と同様にして現

(5)

特開2000-258947

像剤を作成した。現像剤の流動性及びクリーニング性を評価した結果を表2に示す。

【0029】【実施例5】蒸留精製したメチルトリメトキシシランを加熱し、ここに窒素ガスをバブリングし、メチルトリメトキシシランを窒素ガスで気流伴流して酸水素炎バーナーに導入すると共に、噴霧ノズルから純水を供給し、この酸水素炎中で燃焼分解させ、このときのメチルトリメトキシシラン添加量は1268g/hr、酸素ガス添加量は2.8Nm³/hr、水素ガス添加量は2.0Nm³/hr、窒素ガス添加量は0.59Nm³/hr、純水添加量は5.6g/hrとし、球状シリカ微粉末の粒子受容熱量は1.28kcal/gであった。生成した球状シリカ微粉末に噴霧ノズルから11.2g/hrの供給速度でヘキサメチルジシラザンを供給し、バグフィルターで捕集した。ヘキサメチルジシラザンの導入部の温度は300℃であった。得られた疎水化球状シリカ微粉末のBET比表面積、粒径分布を測定した結果を表2に示す。更に実施例1と同様にして現像剤を作成した。現像剤の流動性及びクリーニング性を評価した結果を表2に示す。

【0030】【比較例】メチルトリメトキシシラン添加量、酸素ガス添加量、水素ガス添加量、窒素ガス添加量及び球状シリカ微粉末の粒子受容熱量を表2に示す量とした他は、実施例1と同様にして、疎水化球状シリカ微粉末を得た。疎水化球状シリカ微粉末のBET比表面

積、粒径分布を測定した結果を表2に示す。更に実施例1と同様にして現像剤を作成した。現像剤の流動性及びクリーニング性を評価した結果を表2に示す。

【0031】〈流動性の評価方法〉凝集度の測定により流動性を評価した。即ち、現像剤5gを、上から60メッシュふるい、100メッシュふるい、200メッシュふるい順に重ねた上にのせ、パウダーテスター（ホソカワミクロン（株）製）を用い、振幅=1mmで15秒間振動させ、60メッシュふるいに残留した粉末重量a（g）、100メッシュふるいに残留した粉末重量b（g）及び200メッシュふるいに残留した粉末重量c（g）から下記式によって凝集度を算出した。

$$\text{凝集度}(\%) = (a + b \times 0.6 + c \times 0.2) \times 100 / 5$$

凝集度が小さいほど流動性は良好となる。

【0032】〈クリーニング性〉有機感光体を用いたプリンターに現像剤と平均粒径50μmのフェライトコアにパーフロロアルキルアクリレート樹脂とアクリル樹脂をポリブレンドしたポリマーでコートしたキャリアを現像剤コンテンツ8%で二成分改造現像機に入れ、30,000枚のプリントテストを実施した。このとき、感光体へのトナー付着は、全ベタ画像での白抜けとして感知した。

【0033】

【表2】

項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例
TM-キシレンの種類	メチルメチルキシレン	メチルメチルキシレン	メチルメチルキシレン	メチルメチルキシレン	メチルメチルキシレン	メチルメチルキシレン
TM-キシレン添加量(g/hr)	1268	1656	1478	1199	1268	1214
酸素ガス添加量(Nm ³ /hr)	2.8	2.8	2.6	3.3	2.8	2.3
水素ガス添加量(Nm ³ /hr)	2.0	2.0	2.0	4.5	2.0	2.0
窒素ガス添加量(Nm ³ /hr)	0.59	0.59	0.18	1.03	0.59	4.8
粒子受容熱量(kcal/g)	1.28	1.40	1.49	1.25	1.28	0.80
BET比表面積(m ² /g)	23.3	18.4	15.3	25.3	23.0	60.6
粒径分布(μm)	20~250	20~200	20~150	60~300	20~250	1~100
流動性(凝集度%)	3	5	6	3	3	40
クリーニング性	白抜けなし	白抜けなし	白抜けなし	白抜けなし	白抜けなし	白抜けあり

【0034】

【発明の効果】本発明の静電荷像現像剤は、流動性、クリーニング性に優れ、また、配合されている球状シリカ

微粒子は帯電性に影響を与えうる不純物が少ないものであり、高画質複写用、また高速複写用として有用である。

(6)

特開2000-258947

フロントページの続き

(72) 発明者 田中 正喜
東京都千代田区大手町二丁目6番1号 信
越化学工業株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA08 AB02 CA26 CB13 DA05
DA07 EA03 EA05 EA07 EA10
4G072 AA28 BB07 CC13 CC16 GG02
HH30 JJ03 JJ11 LL02 MM01
PP17 QQ07 RR01 RR11 TT02
TT05 TT19 UU30